

18



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
Ministério da Justiça  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

11

21

PI 9001035 A

43

Data da publicação: 15/10/91 (RPI 1089)

51

Int Cl<sup>4</sup>: C08F 10/02, C08F 10/08

30

Prioridade unionista:

71

Depositante: ITAP S/A - Div. Cromex Resinas (BR/SP)

72

Inventor(es): Arlindo Jamil Bortolussi; José Pedro Cruz; Roberto Amarante Rossi

74

Procurador:

22

Data do depósito: 01/03/90

86

Pedido internacional:

87

Publicação internacional:

54

Título:

57

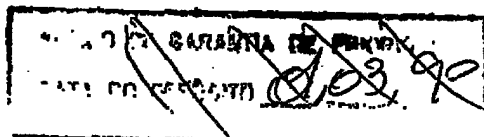
Resumo:

"Um processo para obtenção de uma composição termoplástica destinada à confecção de embalagens protetoras contra corrosão em tais ferrosos durante transporte ou armazenagem."

A presente patente de invenção refere-se mais precisamente a composição polimérica termoplástica matriz e composição polimérica termoplástica secundária destinadas à confecção de filmes de embalagens para proteger metais ferrosos e suas ligas contra corrosão durante seu transporte e armazenamento e processos de preparação das mesmas, cuja composição matriz contém copolímeros olefinicos blendados ou não (20-75% em peso), inibidores voláteis de corrosão (10-70% em peso), inibidores de corrosão de contato (0,5-70% em peso), amidas (0,5-15% em peso) e dióxido de silício (2,0-15% em peso), cuja composição secundária contém de 5 a 20% em peso da composição matriz e de 80 a 95% em peso de copolímeros olefinicos, vinílicos ou lônicos, sozinhos ou sob forma de blendas entre si, cujos processos de preparação incluem controle rigoroso de temperatura e rotação dos equipamentos de mistura, de acordo com as reivindicações 5 e 7, de modo a resultar na fabricação de filmes monolíticos ou de múltiplas camadas, de acordo com as reivindicações 6, 8 e 9, que se destinam a embalar peças de metais ferrosos durante transporte e armazenamento por períodos que vão de 2 a 12 meses sob condições críticas de temperatura e umidade relativa do ambiente, protegendo-as da corrosão.

PTO 2003-3363

S.T.I.C. Translations Branch



### Relatório Descritivo da Patente de Invenção

Um processo para obtenção de uma composição termoplástica destinada à confecção de embalagens protetoras contra corrosão em metais ferrosos durante o transporte ou armazenagem".

A presente invenção refere-se a uma composição polimérica termoplástica matriz e a uma composição polimérica termoplástica secundária, bem como aos seus respectivos processos de preparação, as quais se destinam à confecção de filmes de embalagens poliméricas termoplásticas que atuam como protetoras de corrosão de peças e artigos de metais ferrosos e suas ligas, em geral, durante seu transporte e armazenamento, uma vez estando sujeitos às mais críticas e diversas condições de temperatura e umidade relativa no ambiente.

#### Estado da técnica

A presente invenção refere-se à obtenção de embalagens plásticas que atuam de modo a proteger peças de metais ferrosos contra a corrosão a que ficam sujeitas durante todo o período que se estende desde sua fabricação, transporte, armazenamento e até o momento de sua utilização, especialmente se o período for prolongado - por exemplo, pode variar de 2 a 12 meses - e se as condições climáticas forem severas - por exemplo, as regiões tropicais onde a temperatura e a umidade relativa do ar podem atingir 48-50°C e 85-95%, respectivamente. Mais crítica se torna a proteção contra corrosão dessas peças metálicas quando trata-se ainda de atmosfera salina, caso das cidades marítimas portuárias.

Muitas técnicas são há muito conhecidas, todas tratando de substâncias protetoras da corrosão dos metais incorporados sob as mais variadas formas nos mais variados tipos de substratos.

A patente US 2717843 nos ensina um método

3901035

para preparar materiais capazes de inibir a corrosão em metais em presença de ar e umidade, sob a forma de uma suspensão para revestimento de papel, papelão ou cartão, tecidos e fibras, sintéticos ou naturais, etc, 5 suspensão esta á base de água e/ou adesivo contendo substâncias como fosfato de diciclohexilamina e nitrito de sódio.

A patente US 3433577 descreve um método para proteger peças metálicas da corrosão ambiental que 10 compreende embalar tais peças em material de embalagem que foi tratado com uma composição inibidora de corrosão consistindo essencialmente de nitrito de sódio e fosfato de sódio. Tal composição pode ser aplicada na forma de solução, dispersão, pasta ou similar, sobre materiais 15 de embalagem, tais como, papel, cartão, madeira, tecidos, fibras e outros.

A patente US 2829080 trata de folhas transparentes seláveis a quente que contêm inibidores de corrosão em fase vapor: um filme base orgânico 20 transparente é colado ou laminado junto com um filme de cobertura orgânico transparente. A estrutura duplex assim obtida é tratada para impregnar o filme de cobertura com o inibidor de fase vapor pelo contato desta filme com uma solução ou emulsão ou dispersão 25 contendo o inibidor de corrosão em fase vapor.

A patente US 3080211 promove melhorias adicionais á patente US 2829080, em particular a respeito de detalhes do arranjo dos materiais mencionados.

30 As patentes GB 627801, GB 919778, US 2711360, US 2739871, US 3992318, US 4130524, US 4717541, US 1528843, US 4131583, são mencionadas aqui como referências conhecidas pertinentes ao estado da técnica atual.

35 Cabe ainda citar as patentes DE 3417149, EP 0202771, US 4290912 e US 4584175.

A patente alemã DE 3417149, reivindica uma folha de polietileno transparente ou de policloreto de vinila, tratada previamente por Corona (ionização 40 superficial) de modo que se consegue a deposição de uma camada de um elemento de proteção contra a corrosão sobre a referida folha, que é empregada para a fabricação de sacos e caixas soldadas para embalagem, caixas-cartucho, sacos lisos e caixas-touca.

300103

A patente americana US 4290912 prevê a fabricação de artigos contendo inibidor de corrosão volátil partindo de um polímero olefinico, um sal de nitrito inorgânico, um fenol tri-substituído e sílica 5 hidrofóbica.

São citados dois exemplos de preparação dos artigos inibidores voláteis de corrosão por meio de formulação de plástisol, o que difere integralmente da técnica descrita na presente invenção. Um terceiro 10 exemplo é citado usando polietileno de baixa densidade para fabricar um artigo em forma de filme termoplástico extrudado, especificando os aditivos citados que diferem dos utilizados na presente técnica, como se verifica no relatório descritivo a seguir. Além 15 disso, a patente US 4290912 informa que o filme resultante não mostrou descoloração ou formação de gases, acrescentando que apresentou excelentes propriedades de inibição à corrosão de aços doces, sem no entanto explicar o quão prolongado é o efeito da 20 referida proteção. Ou seja, a referida patente não faz menção ao período de tempo e sob quais condições climáticas suas embalagens protegem peças metálicas da corrosão. Também não se sabe se essas peças metálicas são aços comuns ou ligas metálicas especiais.

25 A patente americana US 4584175 relata um método e uma composição para inibir a corrosão de uma variedade de metais, além da inclusão de extensores de vida de prateleira no material plástico utilizado para a embalagem de peças metálicas.

30 Incontestavelmente, nenhum filme plástico conhecido foi desenvolvido até então que efetivamente possa inibir a corrosão de ampla variedade de metais.

Como se poderá ler no relatório descritivo do presente pedido de invenção, o tipo de concentrado de 35 inibidor não tem a forma de um gel líquido estável, conforme trata a patente US 4584175. Além do mais, a presente invenção apresenta técnicas que resolvem as dificuldades conhecidas ao incorporar o inibidor de corrosão ao polímero termoplástico que irá constituir o 40 filme de embalagem.

A patente EP 0202771 prevê uma composição de resina preventiva de ferrugem adequada para uso como material de embalagem compreendendo uma nova receita de resina termoplástica obtida m reator de polimerização

2001035

em que o inibidor volátil de corrosão é selecionado do grupo que consiste de sais de aminas de ácidos orgânicos carboxílicos, ácido nítrico, ácido fosfórico e ácido carbônico. Tal resina olefinica base é obtida pela 5 neutralização parcial de um grupo carboxílico livre num copolímero random de uma  $\alpha$ -olefina e um ácido mono ou dicarboxílico insaturado em  $\alpha$ ,  $\beta$  por etileno, em razões estequiométricas que permitem uma troca de ions após hidrólise sob alta temperatura e umidade relativa do 10 ambiente pela passagem de umidade do exterior para o interior da embalagem.

#### Relatório descritivo detalhado da invenção

Esta invenção refere-se a uma composição termoplástica matriz a ser empregada no preparo de uma 15 composição termoplástica secundária que por sua vez é destinada a confeccionar embalagens monolíticas ou de múltiplas camadas para conferir proteção à corrosão durante transporte e armazenamento de peças e artigos constituídos de metais ferrosos por um periodo no 20 mínimo entre 2 e 12 meses.

A composição polimérica termoplástica matriz consiste em uma mistura muito bem dispersa de aditivos inibidores de corrosão voláteis e de contato, incorporados em resina ou mistura de resinas 25 poliméricas, através de equipamentos de incorporação apropriados.

As resinas poliméricas utilizadas nessa técnica de preparação da composição-matriz podem ser homopolímeros olefinicos, copolímeros olefinicos ou 30 vinílicos do tipo EVA, PVC, PVA, etileno-ácido-acrílico, etileno-ácido-metacrílico ou blends deste entre si ou com resinas compatíveis, numa concentração entre 20,0 e 75,0% em peso.

Os inibidores voláteis de corrosão 35 utilizados compreendem nitritos, benzoatos, fosfatos e cromatos de aminas voláteis, utilizados isoladamente ou misturados em concentrações que variam entre 10,0 e 70,0% em peso. Os inibidores de corrosão de contato envolvem nitritos, benzoatos, fosfatos, boratos, 40 sulfonatos de metais alcalino e alcalino-terrosos; sais de zinco do tipo cromatos, molibdatos, sulfetos; sais de chumbo e cálcio, além de aditivos orgânicos do tipo amidas, aminas etoxiladas e glicóis como polietileno glicol. Esses aditivos inibidores de contato podem ser

900103

incorporados à resina polimérica sózinhos, misturados entre si ou com os inibidores voláteis, em faixas de concentração variando entre 0,5 e 70,0% em peso.

As aminas, amidas e glicóis citados, além da função inibidoras de corrosão, também atuam como auxiliares de processo na fabricação da composição-matriz e da composição secundária, reduzindo o nível de atrito e cisalhamento do processo produtivo, de tal forma a prevenir degradação termo-mecânica, principalmente dos aditivos inibidores voláteis usados, cuja estabilidade térmica é normalmente baixa.

Utiliza-se também nessa técnica a adição de dióxido de silício em concentrações de 2,0 a 15,0% na composição-matriz, com o objetivo de adsorver os inibidores de corrosão voláteis durante etapa de preparação da composição-matriz e da composição secundária. Essa adsorção é benéfica no sentido de prolongar o efeito desses aditivos, já que a desorção correspondente ocorre gradualmente com eliminação controlada dos componentes voláteis da formulação. Para tal efeito, a sílica utilizada deve ter diâmetro médio de partícula na faixa de 3 microns.

O uso de dióxido de silício nessas formulações também é vantajoso quando há necessidade de micronização prévia de alguns aditivos de grande tamanho de partícula, como é o caso dos inibidores de contato inorgânicos. Essa micronização objetiva reduzir a granulometria desses aditivos de forma a proporcionar um bom aspecto superficial ao filme termoplástico originado pela composição polimérica secundária, bem como aprimorar seu efeito como inibidores de contato, já que a área superficial é aumentada após micronização. Na presente técnica, verificamos que a micronização dos inibidores de contato em conjunto com  $\text{SiO}_2$  em níveis de 2 a 15%, proporciona inúmeras vantagens em termos de redução da granulometria, sendo a ideal em torno de 3 microns, além de conferir característica "Free Flowing" ao pó micronizado, o que não ocorre quando não se usa  $\text{SiO}_2$ , pois as partículas de inibidores de contato inorgânicos normalmente aglomeram-se e "empedram" devido à higroscopicidade.

O uso de dióxido de silício e nitrito de sódio foi visto na patente US 4290912, porém em concentrações bastante reduzidas ao que se pretende na

3901035

presente técnica. É sabido que a sílica hidrofóbica é aplicada nas formulações de "primer" à base de resinas alquídicas usadas como revestimento preventivo da corrosão de metais ferrosos.

- 5 Com base nos ingredientes citados acima, foi possível obter misturas altamente concentradas de tais elementos, processáveis em equipamentos especiais com temperaturas tão baixas quanto as de 80-95°C, com baixos níveis de atrito na incorporação, prevenindo  
10 portanto a decomposição de alguns componentes sensíveis à temperaturas elevadas, como é o caso dos inibidores voláteis.

- O preparo da composição polimérica-matriz normalmente deve ser levado a cabo por meio de  
15 equipamentos de "compounding" com rígido controle de temperatura e cisalhamento, tais como os "continuous-mixers", banburys ou extrusoras dupla-rosca. A forma física final dessa composição é granular, sendo portanto de fácil manuseio e dosagem, quando da sua  
20 utilização na preparação da composição secundária.

- Preferencialmente, a técnica de preparação da composição polimérica-matriz deve envolver equipamentos que possibilitem a adição em etapas dos componentes da formulação, ou seja, os aditivos de  
25 menor estabilidade térmica são incorporados após os de maior estabilidade térmica, o que preserva as características dos primeiros. Isso foi conseguido, adaptando-se dosadores com alimentação direta ao longo do canhão de uma extrusora dupla-rosca, de forma que os  
30 aditivos mais instáveis termicamente são dosados somente na etapa final do processo de incorporação. Essa técnica permite a adição em alta concentração de vários aditivos, simultaneamente, à mesma resina polimérica-base, obtendo-se portanto uma só composição  
35 polimérica-matriz. Como alternativa, pode-se também preparar várias composições poliméricas-matriz mono ou biaditivadas, a serem dosadas em conjunto, na etapa posterior de preparação da composição polimérica secundária.

- 40 A composição polimérica termoplástica secundária consiste numa mistura por diluição da composição (ou composições) polimérica-matriz em resina (s) polimérica (s) termoplástica (s) convenientes, mistura esta efetuada diretamente no equipamento de

processo destinado a confeccionar o filme polimérico por extrusão.

Os polímeros sintéticos usados na diluição com as composições-matriz são do tipo olefinicos, podendo ser resinas de polietileno de baixa densidade, copolímeros de etileno-acetato de vinila, copolímeros iônicos ou blends entre estes, dosados na mistura numa faixa de 20 a 90% em peso.

Nessa técnica, observou-se que existe boa compatibilidade entre as composições-matriz e as resinas olefinicas utilizadas, compatibilidade esta manifestada pelas boas características de transparência, coloração, aspecto superficial, soldabilidade e características de impressão dos filmes extrudados, além da eficiência em inibir corrosão.

Verificamos também que a compatibilidade entre as composições poliméricas-matriz e os polímeros sintéticos usados na diluição fica extremamente otimizada nas seguintes situações:

20 - Quando se dilui composição polimérica-matriz contendo inibidores voláteis e de contato em resina copolímero etileno-acetato de vinila de larga distribuição de peso molecular, alto teor de acetato de vinila (19%) e médio MFI ( 6g/10min.ASTM D 1238-E), mistura esta acrescida de composições-poliméricas-matriz contendo aditivos auxiliares de processo e anti-blocking; é possível a confecção de filmes em baixas temperaturas de processo (<100°C), em extrusoras convencionais, com ótima incorporação dos aditivos e sem decomposição dos aditivos mais sensíveis à temperatura. Além disso, o filme de EVA obtido não apresenta problemas de alto coeficiente de fricção ou bloqueio, sendo utilizado em equipamentos de corte e solda convencionais.

35 -Quando se dilui composição-polimérica-matriz contendo inibidores voláteis e de contato em copolímero iônico, mistura esta acrescida de composições-poliméricas-matriz contendo aditivos auxiliares de processo e anti-blocking, é possível a 40 confecção de filmes em temperaturas de até 125°C, em extrusoras convencionais, com ótima incorporação dos aditivos, sem haver decomposição. Nesse caso, a ótima compatibilidade entre esses ingredientes, citada na patente EP 0202771, fica ainda melhorada. Os mesmos



200103

resultados são obtidos usando-se blendas de PEBD (polietileno de baixa densidade) com o ionômero:

— Para resinas com temperatura de processo acima de 125°C, quando se torna difícil evitar decomposição dos aditivos voláteis mesmo acrescentando-se auxiliares de processo, a compatibilidade foi conseguida adaptando-se uma pequena extrusora-dosadora no fim do canhão, próxima à matriz/cabecote de extrusão do filme. Nesse caso, trabalha-se na extrusora principal com a resina de alta temperatura de processo (PEBD, por exemplo) e na extrusora acoplada trabalha-se em baixas temperaturas apenas com as composições-matriz, as quais misturam-se à resina de alta temperatura de processo somente no estágio final da extrusão, não ocorrendo a decomposição devido ao baixo tempo de residência. A boa homogeneização da composição matriz com a resina de diluição na extrusão, pode ser conseguida adaptando-se um misturador estático de baixo cisalhamento (TIPO SULZER-MR) na ponta da rosca da extrusora principal. O esquema desta técnica é ilustrado na figura 1.

As composições obtidas pelas técnicas descritas anteriormente apresentaram resultados surpreendentes quanto à eficiência em inibir corrosão de metais ferrosos e alguns não ferrosos.

Através de profundos estudos analíticos e observações experimentais, descobrimos que quando um metal está envolvido por uma embalagem confeccionada segundo esta técnica, ocorrem simultaneamente os seguintes fenômenos de proteção anticorrosiva:

1. Os glicóis, anídeos e amidas contidos na formulações migram à superfície do filme em função da parcial incompatibilidade dos mesmos com a resina polimérica. Por outro lado, os filmes confeccionados com as resinas poliméricas citadas nesta patente apresentam certa permeabilidade a vapores de água e outros gases corrosivos, permitindo a passagem desses componentes da atmosfera para o interior da embalagem. Como os aditivos inibidores de corrosão, tanto os de contato quanto os voláteis, são solúveis em água e parcialmente solúveis nos glicóis, amidas e aminas, verificamos que todo esse conjunto sofre um processo de migração para a superfície do filme que envolve a peça metálica. Consequentemente, toda a umidade presente na parte interna da embalagem passa a conter agentes

300105

inibidores de corrosão dissolvidos, não provocando portanto corrosão de peça embalada.

2. As resinas poliméricas envolvidas nessa patente não são capazes de reter em sua estrutura os 5 aditivos voláteis citados, devido à baixíssima pressão de vapor apresentada por esses componentes. Sendo assim, há uma saturação do ambiente interno da embalagem com esses produtos voláteis, alcançando todas as superfícies metálicas, mesmo não havendo contato direto delas com o 10 filme.

A taxa de volatilização desses aditivos varia em função da concentração dos mesmos incorporados à resina, e pode ser controlada pelo processo de adsorção/desorção já citado, utilizando-se  $\text{SiO}_2$ . Além 15 disso, a resina de incorporação influencia diretamente na taxa de volatilização em função da compatibilidade ou não da mesma com o aditivo volátil incorporado. Sendo assim, resinas que compatibilizam bem os aditivos voláteis, como por exemplo, os copolímeros olefinicos 20 iônicos, permitem volatilização mais lenta e gradual dos mesmos, conferindo um efeito anticorrosivo mais prolongado. O uso de  $\text{SiO}_2$  nesse caso é dispensável, a não ser como agente anti-blocking. Por outro lado, resinas de baixa compatibilidade com os aditivos 25 voláteis, permitem volatilização mais rápida dos mesmos, havendo portanto a necessidade de se retardar o processo utilizando-se  $\text{SiO}_2$ , por exemplo.

3. Os inibidores de contato inorgânicos, embora não migrem à superfície do filme, também atuam de 30 maneira eficiente por solubilização parcial em vapores de água permeados pela embalagem, anulando o efeito corrosivo dos mesmos. Além disso, por estarem micronizados com baixo tamanho de partícula, os mesmos afloram superficialmente no filme polimérico, 35 apassivando a parte metálica que está em contato direto com a superfície aditivada desse filme.

4. Quando se confeccionam embalagens coextrudadas contendo camadas de resinas mais impermeáveis a vapores de água e oxigênio, o efeito 40 anticorrosivo pode ser ainda melhor, pois alia-se simultaneamente a aditivação anticorrosiva com a baixa permeabilidade a agentes corrosivos.

#### EXEMPLOS

##### Exemplo 1

3001035

Uma composição polimérica termoplástica-matriz "A" pode ser obtida utilizando-se copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) com índice de fluidez (ASTM D 1238-E) = 30g/10min e teor de acetato de vinila = 19%, incorporando-se aditivo inibidor de corrosão volátil do tipo nitrito de diciclohexilamina (DICHAN) e inibidor de corrosão de contato/auxiliar de processo do tipo oleamida, nos seguintes percentuais:

	EVA .....	59,5%
10	DICHAN .....	40,0%
	Oleamida .....	0,5%

O processo de incorporação foi levado a cabo utilizando-se um equipamento de compounding do tipo "continuous mixer", nas seguintes condições:

- 15 Temperatura da câmara: 100°C  
rpm dos rotores: máximo 20  
Temperatura na extrusora: 100°C  
rpm da rosca de extrusão: máximo 100  
Todos os ingredientes foram adicionados em  
20 conjunto no funil de alimentação do equipamento, obtendo-se então uma composição final homogênea e na forma granular. Técnicas de análise instrumental revelaram uma perda máxima de 2% dos aditivos incorporados, o que reflete a boa capacidade de  
25 incorporação da técnica. Também mediu-se a temperatura da massa após deixar a extrusora, verificando que a mesma não excedeu 100°C, o que confirma o efeito auxiliar de processo da oleamida utilizada, prevenindo a degradação termo-mecânica do aditivo volátil.

### 30 Exemplo 2

Uma composição polimérica termoplástica-matriz "B" pode ser obtida utilizando-se copolímero de etileno-acetato de vinila com MF1 30g/10min e teor de acetato de vinila = 19%, incorporando-se aditivo  
35 inibidor de corrosão de contato do tipo nitrito de sódio previamente micronizado com 5% de  $\text{SiO}_2$  e auxiliar de processo do tipo estearato de cálcio, nos seguintes percentuais:

	EVA .....	58%
40	Nitrito de sódio com 5% $\text{SiO}_2$ micronizado.	40%
	Estearato de Cálcio .....	2%

Utilizou-se um equipamento de compounding intensivo de alta rotação, onde a incorporação é feita por alto cisalhamento, fundindo a mistura pelo calor

29001035

gerado. O controle de temperatura nesse caso não é essencial, já que os ingredientes dessa composição possuem resistência térmica elevada. O tempo de incorporação foi de 10 segundos, obtendo-se uma massa 5 homogênea e bem dispersa, posteriormente moída, extrudada e granulada em equipamentos convencionais.

Esses mesmos passos podem ser seguidos para obtenção de composições poliméricas termoplásticas-matriz contendo outros aditivos com alta estabilidade à 10 temperatura, conforme formulação "C" exemplificada abaixo:

EVA..... 60%  
 $\text{SiO}_2$ ..... 25%  
 Oleamida..... 15%

15

## Exemplo 3

Uma composição polimérica termoplástica-matriz "D" pode ser obtida utilizando-se copolímero de etileno-acetato de vinila com MFI 30g/10min e teor de acetato de vinila = 19%, incorporando-se aditivo 20 inibidor de corrosão volátil do tipo nitrito de diciclohexilamina, inibidor de contato do tipo inorgânico, como o nitrito de sódio, inibidor de contato orgânico do tipo oleamida, que também apresenta função auxiliar de processo, e agente de adsorção  $\text{SiO}_2$ , nos 25 seguintes percentuais:

EVA .....39,5%  
 Nitrito de diciclohexilamina.....30%  
 Nitrito de sódio com 5%  $\text{SiO}_2$  micronizado 20%  
 Oleamida..... 0,5%  
 30  $\text{SiO}_2$  .....10%

O processo de incorporação foi levado a cabo utilizando-se um equipamento de compounding do tipo dupla rosca com dois funis de alimentação independentes dispostos ao longo do canhão, um deles na zona de 35 alimentação da rosca (funil principal) e outro anteriormente à zona de compreensão da mesma (funil secundário). Nesse caso, a sequência de incorporação dos aditivos foi feita observando-se a temperatura de decomposição dos mesmos, ou seja, o nitrito de 40 diciclohexilamina foi dosado isoladamente no funil secundário, enquanto os demais componentes foram dosados em conjunto no funil principal. Obteve-se uma composição polimérica termoplástica matriz granular e homogênea, com perda de aditivo volátil inferior a 2%.

200103

## Exemplo 4

Uma composição polimérica termoplástica secundária "E" pode ser obtida diluindo-se algumas composições poliméricas termoplásticas-matriz em resina 5 de etileno-acetato de vinila com MFI= 6,0g/10min e teor de acetato de vinila = 16%, conforme formulação:

EVA MFI 6,0..... 85%

Composição "A"..... 5%

Composição "B"..... 5%

10 Composição "C"..... 5%

Essa composição "E" foi processada num equipamento convencional de extrusão com rosca simples, confeccionando-se películas de espessura 150 microns na forma de bobinas. As condições de processo foram as 15 seguintes:

Temperatura: 80 - 95g C

rpm rosca: 32

telas: única 40 mesh

A película obtida apresentou boas 20 características de transparência, leve coloração amarelada, aspecto superficial liso, boa soldabilidade, aceita impressão por processos convencionais, é isenta de problemas de bloqueio e apresenta baixo coeficiente de fricção. Embalagens confeccionadas com essas 25 películas apresentaram eficiência em inibir corrosão de placas de aço 1010 em condições ambientais naturais adversas por um período superior a 150 dias (temperatura variando entre 20 a 40gC, umidade relativa 90%).

## Exemplo 5

30 Uma composição polimérica termoplástica secundária "F" pode ser obtida diluindo-se algumas composições poliméricas termoplásticas-matriz em uma blenda de 70% de copolímero iônico, com 30% de polietileno de baixa densidade. Utilizou-se ionômero 35 fornecido pela DuPont, à base de ion sódio, com MFI=1,0g/10min e PEBD fornecido pela Petroquímica Triunfo, com MFI=6g/10min.

Blenda ionômero/PEBD.....90%

Composição "A"..... 5%

40 Composição "B"..... 1%

Composição "C"..... 4%

Essa composição "F" foi processada em equipamento convencional de extrusão com rosca simples, confeccionando-se películas de espessura 150 microns na

200105

forma de bobinas. As condições de processo foram as seguintes:

Temperatura: 115 - 120°C

rpm rosca: 30

5 telas: única 40 mesh

A película obtida apresentou ótimas características de transparência, coloração amarelada quase imperceptível, aspecto superficial liso, boa soldabilidade, aceita impressão por processos  
10 convencionais, é isenta de problemas de bloqueio e apresenta baixo coeficiente de fricção. Embalagens confeccionadas com essas películas apresentarem eficiência em inibir corrosão de placas de aço 1010 em condições ambientais naturais adversas por um período  
15 superior a 200 dias (temperatura variando entre 20 a 40°C, umidade relativa 90%).

#### Exemplo 6

Uma composição polimérica termoplástica secundária "G" pode ser obtida diluindo-se algumas  
20 composições poliméricas termoplásticas-matriz em polietileno de baixa densidade com MFI=6,0g/10min, conforme formulação:

PEBD .....93%

Composição "D"..... 7%

25 O processo de incorporação foi levado a cabo utilizando-se o equipamento de transformação específico ilustrado na figura 1. A extrusora principal trabalhou com PEBD em temperatura de 140°C, com rpm 50, enquanto a extrusora adaptada no canhão próxima ao cabeçote,  
30 trabalhou somente com a composição "D" a 95°C, com rpm 20. A espessura final da película foi de 150 microns.

A película obtida apresentou características comparáveis às obtidas nos exemplos anteriores, sendo eficientes em inibir corrosão de placas de aço 1010 em  
35 condições ambientais naturais adversas por um período superior a 120 dias (temperatura variando entre 20 a 40°C, umidade relativa 90%).

#### Exemplo 7

40 Um filme termoplástico de múltiplas camadas pode ser obtido por laminação a quente do filme gerado pela composição termoplástica secundária "H" em conjunto com uma lona texturizada isotrópica obtida pela junção e estiramento a quente de pelo menos quatro camadas cortadas diagonalmente de um filme obtido por extrusão

300103

em matriz tubular. A película resultante apresentou gramatura de 144 g/m<sup>2</sup>, com espessura final em torno de 90 microns.

- 5 Composição "H": EVA..... 64%  
Composição "A"... 18%  
Composição "B"... 18%

O filme extrudado a partir da composição "H" representa cerca de 30% da estrutura de múltiplas camadas do exemplo 7, de tal modo que, quando em uso, 10 terá tal camada voltada para a face interna da embalagem pretendida e, portanto, em contato com a superfície metálica a ser protegida da corrosão.

Características notáveis desta estrutura de múltiplas camadas são suas propriedades mecânicas 15 (durabilidade, resistência ao furo e ao rasgo, já conhecidas) acrescidas da vantagem durante o manuseio de filmes contendo aditivos com a natureza de toxicidade do DICIAN e nitrito de sódio, uma vez que a camada externa servirá como reforço de impermeabilização dos mesmos.

20 A eficiência em inibir a corrosão de placas de aço 1010 em condições ambientais naturais adversas foi superior a 200 dias (temperatura variando entre 20 a 40°C, umidade relativa 90%).

#### Exemplo 8

25 Um filme termoplástico de múltiplas camadas pode ser obtido por coextrusão de polietileno de baixa densidade em conjunto com a composição "I" ou "J" a saber:

- 30 Composição "I" : Blenda de  
PEBD/ionômero.....79%  
Composição "D".....21%  
Composição "J" : EVA.....55%  
Composição "A".....15%  
Composição "B".....15%  
35 Composição "C".....15%

A estrutura final de um filme de 150 microns, em ambos os casos, foi cerca de 100 microns de PEBD e 50 microns da composição "I" ou da composição "J".  
40 A extrusora carregando PEBD operou com temperatura de massa em torno de 140°C e a segunda extrusora contendo a composição "I" operou até 123°C (quando se usou a composição "J" sua temperatura chegou a 100°C). O ponto de junção dessas camadas, ou seja, a matriz de extrusão alcançou no máximo 110°C, com a

29001005

camada aditivada disposta internamente ao filme de embalagem. As vantagens deste tipo de estrutura coextrudada são aumentar a barreira ou diminuir a perda dos agentes voláteis de corrosão para o exterior da embalagem, além de proporcionar boas características de selabilidade a quente e razoável transparência de contato.

Tais embalagens revelaram proteção à corrosão do aço 1010 em condições ambientais naturais 10 adversas por um período superior a 180 dias (temperatura variando entre 20 a 40°C, umidade relativa 90%).



2900103

### REIVINDICAÇÕES

1. Composição termoplástica matriz a ser empregada no preparo de uma composição termoplástica secundária destinada a confeccionar embalagens 5 monolíticas ou de múltiplas camadas para conferir proteção à corrosão durante transporte e armazenamento de metais ferrosos e sua ligas, caracterizada por conter copolímeros do tipo olefinicos, blendados ou não, numa faixa de 20 a 75% em peso, agentes voláteis inibidores 10 de corrosão numa concentração entre 10 e 70% em peso, agentes inibidores de corrosão de contato numa concentração entre 0,5 e 70% em peso, amidas como agentes auxiliares de processo numa concentração entre 0,5 e 15% em peso e dióxido de silício como agente de 15 adsorção e desorção dos inibidores voláteis de corrosão numa concentração entre 2,0 e 15,0% em peso, sendo que os componentes acima citados (agentes inibidores voláteis, agentes inibidores de contato, amidas e dióxido de silício) podem ser misturados em conjunto 20 numa mesma composição matriz ou separadamente em composições matrizes separadas.

2. Composição termoplástica matriz, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por conter copolímeros olefinicos tais como etileno acetato de 25 vinila numa concentração em peso de 50 a 60%.

3. Composição termoplástica matriz, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por conter copolímeros iônicos de sais de sódio ou zinco numa concentração entre 10 e 50% em peso, no caso de a 30 composição termoplástica matriz ser uma blenda.

4. Processo de preparação da composição termoplástica matriz, obtida na reivindicação 1, caracterizado pela etapa de micronização prévia dos inibidores de contato inorgânicos juntamente com o 35 dióxidos de silício, a um tamanho de partícula de até 3 microns, visando conferir característica "free flowing"

300105

ao pó resultante, bem como aumentar a área superficial após a micronização, consequentemente favorecendo a qualidade do filme termoplástico originado pela composição termoplástica matriz e resultante da 5 composição termoplástica secundária.

5. Processo de preparação da composição termoplástica matriz, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo rígido controle de temperatura e rotação do equipamento de processo empregado, bem como 10 seguindo a adição em etapas dos componentes da formulação, de tal modo que os aditivos de menor estabilidade térmica são incorporados após aqueles de maior estabilidade térmica, o que preserva as características dos primeiros, no caso em que ela 15 contiver todos os componentes da formulação.

6. Composição termoplástica secundária destinada à confecção de filmes de embalagens, caracterizada por conter de 5 a 20% em peso de cada 20 composição termoplástica matriz, obtida na reivindicação 1 e de 80 a 95% de copolímero de etileno acetato de vinila, polietileno de baixa densidade ou blenda de polietileno de baixa densidade com copolímeros iônicos.

7. Processo de preparação da composição termoplástica secundária, obtida na reivindicação 6, 25 caracterizado por prever uma pequena extrusora-dosadora no fim do canhão, próxima à matriz/ cabeçote de extrusão do filme de embalagem, de modo que se empreguem os polímeros, cujas temperaturas de processo estejam acima de 125°C na extrusora principal e as composições 30 matrizes na extrusora lateral com o objetivo de processá-las em temperaturas inferiores a 100°C. Ditas composições matrizes só devem misturar-se ao polímero residente na extrusora principal somente em seu último estágio na extrusão, de modo a minimizar ou não ocorrer 35 decomposição térmica dos ingredientes voláteis devido ao baixo tempo de permanência sob calor e sob o baixo cisalhamento conferido à massa residente na pequena extrusora-dosadora.

8. Filme termoplástico de múltiplas camadas, 40 de acordo com o exemplo 7, caracterizado por conter cerca de 30% da composição termoplástica secundária "H" em sua face interna, a qual entra em contato com a superfície metálica da peça a ser protegida de corrosão e 70% de material resistente e impermeabilizante aos

29001035

voláteis presentes, na camada externa.

9. Filme termoplástico de múltiplas camadas, de acordo com o exemplo 8, caracterizado por conter cerca de 30% da composição termoplástica secundária "I" ou "J" em sua face interna e cerca de 70% de PEBD em sua face externa, com boas características de selagem a quente e melhor impermeabilidade a voláteis do que os filmes obtidos das composições termoplásticas secundárias monolíticas caracterizadas na reivindicação 10 6.

29001035

#### RESUMO

"Patente de invenção Um processo para obtenção de uma composição termoplástica destinada à confecção de embalagens protetoras contra corrosão em 5 metais ferrosos durante transporte ou armazenagem".

A presente patente de invenção refere-se mais precisamente a composição polimérica termoplástica matriz e composição polimérica termoplástica secundária destinadas à confecção de filmes de embalagens para 10 proteger metais ferrosos e suas ligas contra corrosão durante seu transporte e armazenamento e processos de preparação das mesmas, cuja composição matriz contém copolímeros olefinicos blendados ou não (20-75% em peso), inibidores voláteis de corrosão (10-70% em peso), 15 inibidores de corrosão de contato (0,5-70% em peso), amidas (0,5-15% em peso) e dióxido de silício (2,0-15% em peso), cuja composição secundária contém de 5 a 20% em peso da composição matriz e de 80 a 95% em peso de copolímeros olefinicos, vinílicos ou iônicos, 20 sozinhos ou sob forma de blendas entre si, cujos processos de preparação incluem controle rigoroso de temperatura e rotação dos equipamentos de mistura, de acordo com as reivindicações 5 e 7, de modo a resultar na fabricação de filmes monolíticos ou de múltiplas 25 camadas, de acordo com as reivindicações 6, 8 e 9, que se destinam a embalar peças de metais ferrosos durante transporte e armazenamento por períodos que vão de 2 a 12 meses sob condições críticas de temperatura e umidade relativa do ambiente, protegendo-as da corrosão.